

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-110682

⑪ Int. Cl.³
C 07 D 301/24

識別記号

庁内整理番号
7043-4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月1日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ オレフィンオキサイドの製造方法

名古屋市千種区田代町四観音道
西5-7

⑯ 特 願 昭55-12370

⑰ 発 明 者 平山義信

⑱ 出 願 昭55(1980)2月6日

岐阜県可児郡可児町東帷子451
-47

⑲ 発 明 者 須川浩

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

名古屋市南区岩戸町4-7

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

㉑ 発 明 者 渡辺佳資

名古屋市南区扇田町62

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

㉓ 発 明 者 高瀬勉

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンオキサイドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. オレフィングロールヒドリンをアルカリでケン化してオレフィンオキサイドを製造するに際し、アルカリとしてカ性ソーダを使用し且つ該カ性ソーダに対してオレフィングロールヒドリンを過剰に使用してケン化反応を行なうことを特徴とするオレフィンオキサイドの製造方法。

2. オレフィングロールヒドリンをアルカリでケン化してオレフィンオキサイドを製造するに際し、第1の塔式反応器中のケン化段においてアルカリとしてカ性ソーダを使用し且つ該カ性ソーダに対してオレフィングロールヒドリンを過剰に使用してケン化を行ない、その間、ケン化段の下方の蒸留回収段においてケン化廃液中の残存オレフィング

ロールヒドリンを回収してケン化段へ戻し、生成オレフィンオキサイド及び未反応オレフィングロールヒドリンを含む塔頂ガスを第2の塔式反応器へ導き、該反応器中において該ガス中のオレフィングロールヒドリンを石灰乳でケン化してオレフィンオキサイドに転化することを特徴とするオレフィンオキサイドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィングロールヒドリンをアルカリによりケン化してオレフィンオキサイドを製造する方法に関するものである。

オレフィンオキサイドを製造する方法に関しては、近年、直酸法や共酸化法等が新規な方法として工業化されているが、特に、プロピレンオキサイド又はエピクロルヒドリン製造の場合には、オレフィングロールヒドリンのケン化反応による方法がいまだ主流となつている。

このオレフィングロールヒドリンのケン化は、アルカリとして通常カ性ソーダや石灰乳が用いられているが、カ性ソーダによるケン化反応の場合は、石灰乳による場合に比べてオレフィンオキサイドからグリコールに水和される副反応が早く、オレフィンオキサイド収率が大巾に悪くなる為、石灰乳によるケン化反応が一般的である。しかしながら、石灰乳によるケン化反応は、スラリーハンドリングが煩雑でかつマッド等の産業廃棄物を生ずる。これに対して、カ性ソーダによるケン化は、上記の問題が無い以外に、クロルヒドリン製造時に使用する塩素とカ性ソーダが食塩電解により併産されているという利点がある。同一ユーザーで塩素とカ性ソーダが使用されることは、製品管理の上で都合がよい。更には、カ性ソーダケン化の場合、オレフィンオキサイド製造時の副生食塩水の電解再使用等も考えられ、セミクローズドの低

を提供するものである。

ここで、製造されるオレフィンオキサイドとしては、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、ブチレンオキサイドなどが通常であるが、これに限定されるものではない。

オレフィングロールヒドリンをカ性ソーダでケン化する場合、一般に、石灰乳ケン化に較べてケン化反応速度が大巾に早くなり、生成したオレフィンオキサイドがグリコールに逐次変化する割合が極端に増大する。このことは、例えば、*Chemical Engineering Science*, Vol. 8.4, p.1128 ~ 1.182 の "Synthesis of Propylene Oxide from Propylene Chlorohydrins - I" に示されており、公知の事実である。

すなわち、各反応速度式を示すと、

$$\text{石灰乳; } r_{\text{lime}} = k_1 [OC] \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\text{カ性ソーダ; } r_{\text{soda}} = k_2 [OC][OH^-] \quad \cdots \cdots (2)$$

公害かつ省資源プロセスの設計の実現性がある。

本発明者等は、以上の観点から、カ性ソーダによるオレフィングロールヒドリンからオレフィンオキサイドへのケン化反応について検討した結果、ここに、

- (1) オレフィングロールヒドリンをアルカリによりケン化してオレフィンオキサイドを製造するに際して、アルカリとして苛性ソーダを使用し、オレフィングロールヒドリンをカ性ソーダに対して過剰にして反応を行なわしめることを特徴とする製造方法、並びに、
- (2) 上記ケン化反応の廃液中の過剰のオレフィングロールヒドリンを水蒸気又は不活性ガスによりストリップしてケン化液中から回収し、この回収されたオレフィングロールヒドリンを消石灰によるケン化反応に供することによつてオレフィンオキサイドを製造する方法、

がオレフィンオキサイドの生成反応速度式であり、更にケン化反応におけるオレフィンオキサイドの加水反応速度式は、

$$r_{\text{hydr}} = k_3 [OO] \quad \cdots \cdots (3)$$

となる。ここで、 $[OC]$ はオレフィングロールヒドリン濃度、 $[OO]$ はオレフィンオキサイド濃度、 $[OH^-]$ は水酸基濃度を示し、 k_1 、 k_2 、 k_3 は各反応の速度定数を示し、

$$k_1 = 3.02 \times 10^8 \cdot e^{10240/RT}$$

$$k_2 = 5.08 \times 10^{12} \cdot e^{10422/RT}$$

$$k_3 = 2.68 \times 10^8 \cdot e^{-10222/RT} [OH^-] + 1.48 \times 10^8 \cdot e^{-10242/RT}$$

である。

上式から、カ性ソーダによるケン化反応ではオレフィンオキサイドの生成速度が非常に大きいことが分かる。また、それ以外にも、オレフィンオキサイドの加水によるグリコールの生成反応も、

石灰乳使用の場合に較べて $[OH^-]$ 濃度が高くなるため、大巾に増大するのが通常の製造方法である。

本発明者等は、以上の素反応を解析し、カ性ソーダによるケン化に際してオレフィンオキサイドからグリコールへの反応を抑えるためには、オレフィンオキサイドが生成した段階で $[OH^-]=0$ とすれば良いと考え、その為にはカ性ソーダに対して過剰モルのオレフィンクロルヒドリンを使用すべきことを見出した。すなわち、本発明に従い、ケン化反応器中において、常に、オレフィンクロルヒドリンをカ性ソーダに対し過剰に保つならば、グリコールの生成が従来の製造法（カ性ソーダをオレフィンに対して等モル以上にする）に較べて大巾に低下し、石灰乳ケン化の場合と同程度となる。

しかしながら、本法を実施した場合、過剰に張

カ性ソーダケン化した場合、その塔頂ガス組成中のオレフィンクロルヒドリンは最低限5重量%以上になるのが普通である。通常の方法では蒸留塔によりオレフィンクロルヒドリンとオレフィンオキサイドを分離し、未反応オレフィンクロルヒドリンをケン化塔に戻すが、この方法を採用場合には原料のオレフィンクロルヒドリン液に副生物として混入しているオレフィンジクロル体を系外に取り出す都合上、オレフィンクロルヒドリン濃度を2重量%以下にすることが必要である。そこで、本発明においては、より経済的で簡易な方法として、回収されるオレフィンクロルヒドリンの混合ガスを石灰乳ケン化反応器に通すことによりオレフィンクロルヒドリンをオレフィンオキサイドに反応させてしまうという手段がとられる。

本法により得られるオレフィンオキサイドガス中のオレフィンクロルヒドリン量は微量であり、

入したオレフィンクロルヒドリンは、回収工程が無い条件下では、ケン化廃液中に数千ppmの濃度で存在する。そこで、本発明の好適実施態様においては、塔式の反応器を使用し、該反応器中のケン化段において上記のようなケン化反応を行ない、ケン化廃液中に残存するオレフィンクロルヒドリンをケン化段の下方に設けられた蒸留回収段において水蒸気又は不活性ガスでストリップする。

この様にして回収されたオレフィンクロルヒドリンは、反応器の塔頂からオレフィンオキサイドとの混合ガスとして系外に出る。オレフィンクロルヒドリンは塔頂ガスの組成として5~15重量%含まれているのが一般的であるが、カ性ソーダによるケン化率をコントロールして任意の食塩量を回収するプロセスを考慮すれば、オレフィンクロルヒドリンの濃度は15重量%以上でもかまわない。しかし、オレフィンクロルヒドリン過剰で

また、石灰乳ケン化反応器から出るケン化廃液中のグリコール量は廃液の絶対量が大巾に減るため微量となり、グリコールによる損失は無視出来る程度となる。

斯くして、オレフィンクロルヒドリンをケン化反応でオレフィンオキサイドにするに際して大部分のオレフィンクロルヒドリンをカ性ソーダケン化により反応させることによつて生成するグリコールを石灰乳ケン化並みにすることができ且つ残存するオレフィンクロルヒドリンの大部分を石灰乳ケン化により反応させることによつてオレフィンオキサイドにすることができる合理的な製造法が、本発明によつて確立される。

本法の採用により、これまで石灰乳ケン化の場合に生じたスラリーハンドリングや過剰石灰乳処理のためのシツクナーや中和設備が減少され得る以外に、カ性ソーダケン化により副生する食塩水

を電解用原料塩水として使用する道が開ける。すなわち、従来のカ性ソーダケン化の場合には、食塩水中に2000~4000ppmのグリコール類が残存したのに対し、本法ではこれが800ppm以下となるため、電解用食塩水の精製が格段に容易になり、生成するカ性ソーダをオレフィングロールヒドリンケン化用に使用するならば、未精製でも問題のない濃度となるほか、オレフィンオキサイド収率も6~8%と大巾に上がり、石灰乳ケン化プラントと同程度のオレフィンオキサイド収率で、且つ操作性の良い工業化プロセスが可能となる。

本発明の方法を添付図面について更に詳細に説明すると、塔式反応器(第1ケン化器)Ⅰのケン化段Aに、オレフィングロールヒドリン水溶液又はオレフィングロールヒドリン-水蒸気混合気体を導管1から導入し、同時に、カ性ソーダ水溶液又は

ら不活性ガスを吹込むことによつてもストリップすることができる。

反応器塔頂のオレフィンオキサイド、オレフィングロールヒドリン、水蒸気の混合ガスは、出来るだけ冷却還流し、オレフィングロールヒドリンをケン化段Aに戻した後、導管4から、別に設けられた塔式反応器(石灰乳ケン化器)Ⅱに吹き込まれ、導管5からの石灰乳によつてケン化される。完全に凝縮したのち液状で反応器Ⅱに入れてもよいが、熱経済的に蒸気の損失、冷却用液の損失等が生ずるので、ガス状で吹き込む方が好ましい。反応器Ⅱでは、ガス状で吹き込む場合は、吹込んだガス自体のストリップ効果によりグリコールの生成が或る程度抑えられるが、更にグリコールを減少させるために、導管6から、水蒸気を追加投入し、リボイラー発生させ又は不活性ガスを吹込むことが好ましい。また、この際、反応器Ⅱにおいて使

カ性ソーダ-食塩水溶液を導管2から投入する。この時、オレフィングロールヒドリンに対しケン化段内においてカ性ソーダが等モル以下になる様に入れる。等モル以下の場合、ケン化液のpHが7以下となる。

ケン化廃液中の未反応のオレフィングロールヒドリンは、オレフィンオキサイドに対し沸点が高く、回収が難しいため、回収蒸留段を設けて、ケン化後の廃液中のオレフィングロールヒドリンの損失が無視出来る程度まで回収する。この回収に使用する蒸気は、ケン化用の蒸気と併用するのが好ましい。例えば、ケン化段Aの下に回収蒸留段Bを設け、導管8を経てボトムより水蒸気吹込み又はリボイラー加熱の蒸気発生を行うことによつて、残存しているオレフィングロールヒドリンをストリップする。導管1からオレフィングロールヒドリン-水蒸気混合気体が導入される場合には、導管8か

用する石灰乳量は、全量石灰乳ケン化の場合の約1割程度になる。

次に、添付図面の装置を用いた実施例及び比較例に従つて、本発明を更に具体的に説明する。部は重量部を意味する。

実施例 1

プロピレングロールヒドリン80部と水蒸気70部を含むガスを、反応器Ⅰのケン化段Aの下部1より吸込みながら、ケン化段Aの上部2より、カ性ソーダ116部を含むカ性ソーダ/食塩水溶液100部を投入する。ケン化反応域は多孔板上とし、反応液は溢流堰より流れ落ちる様にする。塔頂ガスは70°迄冷却し、還流液はケン化段Aに戻し、非凝縮ガスは深冷して捕集する。この時得られる粗プロピレンオキサイドは、プロピレングロールヒドリン14部、プロピレンオキサイド168部及び水15部を含む。また、溢流液は、プロピ

レングリコール0.088部及びプロピレングリコールヒドリン1.1部を含み pH は3.5であつた。

実施例 2

実施例1のケン化段Aの下に20段の蒸留段より成るオレフィンアルコールヒドリン蒸留回収段Bを設け、実施例1と同条件下で、底部8より2.2部の水蒸気を蒸入し、プロピレングリコールヒドリンの回収を行つた。

この時得られる粗プロピレンオキサイドは、プロピレングリコールヒドリン2.5部、プロピレンオキサイド1.69部及び水1.2部を含む。また、蒸留塔の塔底液7は、プロピレングリコールヒドリン1.0 ppm 以下、プロピレングリコール0.025部を含み、 pH 6.8であつた。

得られた粗プロピレンオキサイドガスを、導管4から反応器Ⅱに2.01部吹込み、上部5より消石灰1.8部を含む石灰乳1.1部をフィードする。

部を蒸入した。この時ケン化後の溢流液はプロピレングリコール0.3部及び未反応プロピレングリコールヒドリン1.0 ppm 以下を含み、 pH は11.8であつた。プロピレングリコールの副生産は実施例2に比較して10倍以上になつた。

4 図面の簡単な説明

添付図面は本発明によるプロピレンオキサイドの製造工程を例示する線図である。

図において、Ⅰはカ性ソーダケン化器、Ⅱは石灰乳ケン化器、A及びA'はケン化段、B及びB'は回収段、1はプロピレングリコールヒドリンの導管、2はカ性ソーダの導管、3はストリップ用ガスの導管、4はプロピレンオキサイド及びプロピレングリコールヒドリンを含む塔頂ガスの導管、5は石灰乳の導管、6はストリップ用ガスの導管、7及び8は塔底液、POは生成した粗プロピレンオキサイドをそれぞれ表わす。

反応器Ⅰにおいては、粗プロピレンオキサイドガスと石灰乳とを向流接触させ、更にケン化段A'の下にプロピレンオキサイド回収用の蒸気ストリップ段B'を設け、最下部6より4部の水蒸気を吹込んだ。塔頂ガスは70℃まで冷却し、還流液はケン化器Ⅱに戻し、ガスを全縮した。

この時の全縮液として、プロピレンオキサイド1.882部及びプロピレングリコールヒドリン0.1部から成る粗プロピレンオキサイド液POが2.05部得られた。この粗プロピレンオキサイド液POは、次いで脱水塔(図示せず)に送られる。また、塔底液8中のプロピレングリコールは0.011部であつた。

比較例

実施例2の装置を使用し、カ性ソーダの供給量のみをふやし、アルカリ過剰で反応させた。カ性ソーダ1.36部を含むカ性ソーダ食塩水溶液117

